

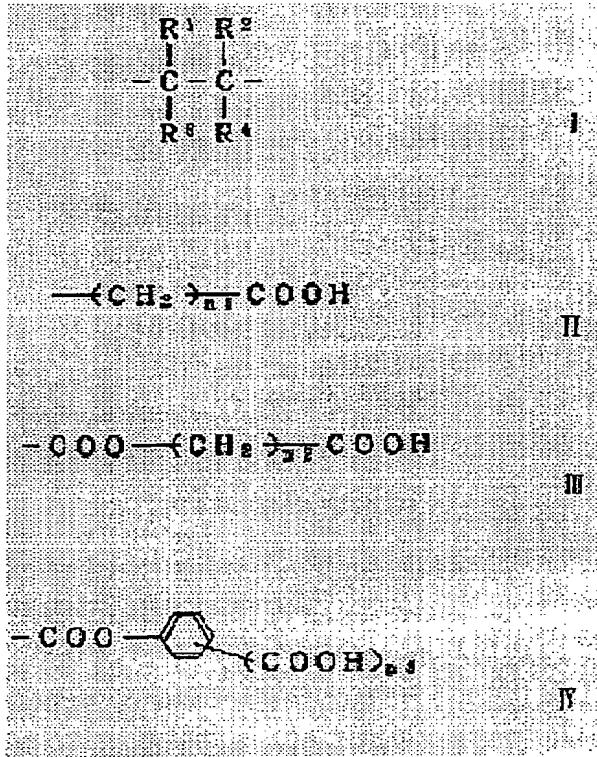
RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP8240911**Publication date:** 1996-09-17**Inventor:** SHIMOKAWA TSUTOMU; SUGIURA MAKOTO; ENDO MASAYUKI; BESSHOU NOBUO**Applicant:** JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**Classification:**

- international: G03F7/004; G03F7/029; G03F7/033; G03F7/038;
 H01L21/027; G03F7/004; G03F7/029; G03F7/033;
 G03F7/038; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/038;
 G03F7/004; G03F7/029; G03F7/033; H01L21/027

- european:

Application number: JP19950042742 19950302**Priority number(s):** JP19950042742 19950302**Report a data error here****Abstract of JP8240911**

PURPOSE: To obtain a radiation sensitive resin compsn. hardly causing a change in the dimensions of a pattern and having superior focus latitude and heat resistant transparency by using a polymer contg. specified units each having a carboxyl group, a radiation sensitive acid generating compd. and a compd. having an acid-crosslinkable group. **CONSTITUTION:** This radiation sensitive resin compsn. contains a polymer contg. structural units each having at least one carboxyl group represented by formula I, an acid generating compd. which generates an acid when irradiated and a crosslinkable compd. having one or more groups which are crosslinked by the generated acid. In the formula I, each of R<1>-R<4> is H, 1-10C alkyl, 6-20C aryl, carboxyl or a group represented by formula II, III, IV, etc., and at least one of R<1>-R<4> is a group represented by the formula II, III, IV, etc. In the formula II-IV, each of n1-n3 is an integer of 1-5.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-240911

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51)Int.Cl. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F	7/038	505	G 03 F	7/038 505
	7/004	503		7/004 503
	7/029			7/029
	7/033			7/033
H 01 L	21/027		H 01 L 21/30	502 R
			審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 15 頁)	

(21)出願番号 特願平7-42742

(22)出願日 平成7年(1995)3月2日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 下川 努

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 杉浦 誠

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 遠藤 昌之

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 放射線を照射してからP E B処理を行ふまでの時間の長さや、P E B処理の加熱温度の如何によらず、得られるパターンの寸法の変化が小さく、優れた耐熱透明性を有する感放射線性樹脂組成物の提供。感度が高く、優れた保存安定性を有し、しかも、解像度および残膜率が高く、耐熱性、基板との密着性に優れたパターンを形成することができる感放射線性樹脂組成物の提供。

【構成】 特定のカルボキシル基含有構造単位を含む重合体よりなる(A)成分と、放射線を受けることにより酸を発生する酸発生化合物よりなる(B)成分と、

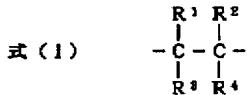
(B)成分より発生した酸の作用により架橋されうる基を少なくとも1個以上有する化合物よりなる(C)成分とを含有することを特徴とする。

1

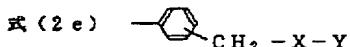
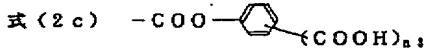
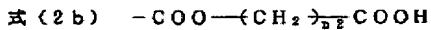
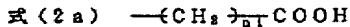
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表されるカルボキシル基含有構造単位を含む重合体よりなる(A)成分と、放射線を受けることにより酸を発生する酸発生化合物よりなる(B)成分と、

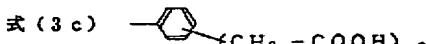
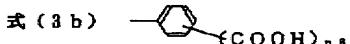
* 【化1】



上記式(1)において、R¹、R²、R³およびR⁴は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、炭素数が1～10のアルキル基、炭素数が6～20のアリール基、カルボキシル基または下記式(2a)～式(2f)のいずれかで表される基を示し、かつ、R¹、R²、R³およびR⁴のうちいずれか1つは下記式(2a)～式(2f)のいずれかで表される基(但し、(2f)のときは、R¹、R²、R³およびR⁴のうち他のいずれか1つはカルボキシル基)である。



上記式(2a)～式(2e)において、Xは、-O-、-COO-および-OCO-のいずれかを示し、Yは、下記式(3a)～式(3d)のいずれかで表される基より選ばれる少なくとも1種の有機基を示し、



n₁～n₆は、1～5の整数であり、

上記式(2f)において、R^bは炭素数が1～10のアルキル基を示し、n₇は1～5の整数である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感放射線性樹脂組成物に関する、詳しくは紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、 γ 線、シンクロトロン放射線、プロトンビーム等の放射線に感応するネガ型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体産業の分野では、高集積化の進行とともにパターンの微細化が要求されており、そのため、さらに解像度の高いパターンを形成することのできるレジストの開発が盛んに行われている。

【0003】

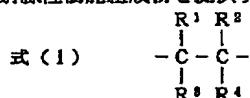
そして、ネガ型レジストとしては、ポリヒ

ドロキシスチレンやノボラック樹脂をベースに、放射線を受けることにより酸を発生する酸発生化合物と、メチロールメラミン、アルコキシメラミン等の架橋剤とが添加されてなる化学增幅型ネガ型レジストが開発されている。しかしながら、これらの化学增幅型ネガ型レジストは、例えば工程上の理由により、放射線を照射してから、その後に行われる加熱処理(以下「PEB処理」ともいう。)を行うまでの間の時間を変えたり、あるいはPEB処理の加熱温度を変えることによって、得られるパターンの寸法が著しく変化するという問題が指摘されている。更に、これらの化学增幅型ネガ型レジストは、加熱処理を行うことにより変色するため、液晶カラーフィルターの保護膜やマイクロレンズ等の光学材料に使用

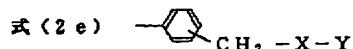
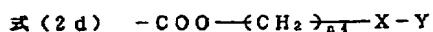
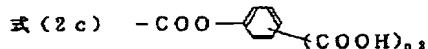
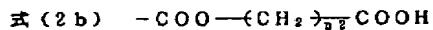
することができないという欠点がある。

【0004】

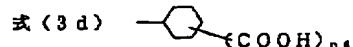
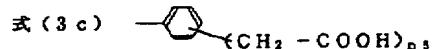
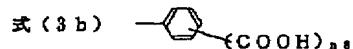
【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、放射線を照射してからP.E.B.処理を行うまでの時間の長さや、P.E.B.処理の加熱温度の如何によらず、得られるパターンの寸法の変化が小さく、優れたフォーカス許容性および耐熱透明性を有する感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、感度が高く、優れた保存安定性を有し、しかも、解像度および残膜率が高く、耐熱性、基板との密着性に優れたパターンを形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供すること*



上記式(1)において、R¹、R²、R³およびR⁴は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、炭素数が1～10のアルキル基、炭素数が6～20のアリール基、カルボキシル基または下記式(2a)～式(2f)のいずれかで表される基を示し、かつ、R¹、R²、R³およびR⁴のうちいずれか1つは下記式(2a)～式(2f)のいずれかで表される基(但し、(2f)のときは、R¹、R²、R³およびR⁴のうち他のいずれか1つはカルボキシル基)である。



上記式(2a)～式(2e)において、Xは、-O-、-COO-および-OCO-のいずれかを示し、Yは、下記式(3a)～式(3d)のいずれかで表される基より選ばれる少なくとも1種の有機基を示し、



n₁～n₆は、1～5の整数であり、

上記式(2f)において、R⁵は炭素数が1～10のアルキル基を示し、n₇は1～5の整数である。

【0007】以下、本発明の感放射線性樹脂組成物について具体的に説明する。本発明の感放射線性樹脂組成物は、特定の重合体よりなる(A)成分と、放射線を受けることにより酸を発生する酸発生化合物よりなる(B)成分と、この(B)成分から発生した酸の作用により架橋されうる基を少なくとも1個以上有する化合物(以

* とある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の感放射線性樹脂組成物は、下記式(1)で表されるカルボキシル基含有構造単位を含む重合体よりなる(A)成分と、放射線を受けることにより酸を発生する酸発生化合物よりなる(B)成分と、前記(B)成分より発生した酸の作用により架橋されうる基を少なくとも1個以上有する化合物よりなる(C)成分とを含有することを特徴とする。

【0006】

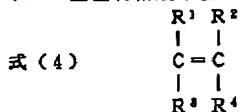
【化2】

下、「架橋性化合物」という。)よりなる(C)成分とを含有してなるものである。

【0008】<(A)成分>(A)成分として用いられる重合体(以下、「特定重合体」という。)は、上記式(1)で表されるカルボキシル基含有構造単位(以下、「特定カルボキシル基含有構造単位」という。)を必須

の構造単位として有するものであり、この特定カルボキシル基含有構造単位のみを繰り返し単位として有する重合体であっても、特定カルボキシル基含有構造単位と他の構造単位とを有する重合体であってもよい。

【0009】特定カルボキシル基含有構造単位は、下記*



上記式(4)において、R¹、R²、R³およびR⁴は同一であっても異なっていてもよく、水素原子、炭素数が1～10のアルキル基、炭素数が6～20のアリール基、カルボキシル基または上記式(2a)～式(2f)のいずれかで表される基を示し、かつ、R¹、R²、R³およびR⁴のうちいずれか1つは上記式(2a)～式(2f)のいずれかで表される基(但し、(2f)のときは、R¹、R²、R³およびR⁴のうち他のいずれか1つはカルボキシル基)である。

【0011】上記特定单量体の具体例としては、3-ブテン酸、4-ペントン酸、イタコン酸等の式(2a)で表される基を有する不飽和カルボン酸類または不飽和ジカルボン酸類；(メタ)アクリロイルオキシ酢酸、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸、4-(メタ)アクリロイルオキシブタン酸等の式(2b)で表される基を有するヒドロキシ脂肪酸の(メタ)アクリレート類；4-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、3-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、2-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、4-(メタ)アクリロイルオキシフル酸、3-(メタ)アクリロイルオキシフル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシソフタル酸、5-(メタ)アクリロイルオキシソフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシテレフタル酸等の式(2c)で表される基を有する芳香族ヒドロキシカルボン酸の(メタ)アクリレート類；コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチル、フル酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチル、イソフル酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチル、テレフル酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチル、テトラヒドロフル酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチル、テトラヒドロテレフル酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチル等の式(2d)で表される基を有するジカルボン酸のモノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル類；

【0012】4-(4'-ビニルベンジルオキシ)安息香酸、4-(3'-ビニルベンジルオキシ)安息香酸、4-(2'-ビニルベンジルオキシ)安息香酸、4-(3'-ビニルベンジルオキシ)フェニル酢酸、4-(3'-ビニルベンジルオキシ)フェニル酢酸、4-(2'-ビニルベンジルオキシ)フェニル酢酸、フル酸モノ-4'-ビニルベンジル、フル酸モノ-3'-ビニルベンジル、フル酸モノ-2'-ビニルベンジ

*式(4)で表される单量体(以下、「特定单量体」という。)の重合性二重結合が開裂したものである。

【0010】

【化3】

ル、イソフタル酸モノ-4'-ビニルベンジル、イソフタル酸モノ-3'-ビニルベンジル、イソフタル酸モノ-2'-ビニルベンジル、テトラヒドロフル酸モノ-4'-ビニルベンジル、テトラヒドロフル酸モノ-3'-ビニルベンジル、テトラヒドロフル酸モノ-2'-ビニルベンジル、コハク酸モノ-4-ビニルベンジル、コハク酸モノ-3-ビニルベンジル、コハク酸モノ-2-ビニルベンジル、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸モノ-4'-ビニルベンジル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸モノ-3'-ビニルベンジル、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸モノ-4'-ビニルベンジル、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸モノ-3'-ビニルベンジル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸モノ-3'-ビニルベンジル、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸モノ-3'-ビニルベンジル、
1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸モノ-2'-ビニルベンジル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸モノ-2'-ビニルベンジル、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸モノ-2'-ビニルベンジル等の式(2e)で表される基を有するビニルベンジルエーテルまたはビニルベンジルエステル類；イタコン酸のモノメチル、モノエチル、モノプロピル、モノ-i-ブロピル、モノブチル、モノsec-ブチル、モノ-tert-ブチル等の式(2f)で表される基およびカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸のモノアルキルエステルが挙げられる。

【0013】これらの中では、不飽和ジカルボン酸類としては、イタコン酸；不飽和ジカルボン酸のモノエステル類としては、イタコン酸のモノメチル、モノエチル、モノプロピル若しくはモノ-i-ブロピル、モノブチルエステル；ヒドロキシ脂肪酸のメタクリレートまたはアクリレート類としては、(メタ)アクリロイルオキシ酢酸、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸または2-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸；芳香族ヒドロキシカルボン酸のメタクリレートまたはアクリ

レート類としては、4-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸；ジカルボン酸のモノメタクリロイルオキシエチルエステルまたはモノアクリロイルオキシエチルエステル類としては、コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチル、フタル酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチルまたはテトラヒドロテレフタル酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチル；カルボキシル基含有ビニルベンジルエーテルまたはエステル類としては、4-(4'-ビニルベンジルオキシ)安息香酸、4-(4'-ビニルベンジルオキシ)フェニル酢酸、フタル酸モノ-4'-ビニルベンジル、コハク酸モノ-4-ビニルベンジル、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸モノ-4'-ビニルベンジル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸モノ-4'-ビニルベンジルまたは1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸モノ-4'-ビニルベンジルをそれぞれ好ましいものとして挙げることができる。特定重合体は、これらの特定単量体の重合性二重結合が開裂した構造単位を1種または2種以上有するものであってもよい。

【0014】特定重合体においては、透明性、アルカリ溶解度の調整、耐熱性、耐水性、耐溶媒性、密着性等の改善を目的として、特定カルボキシル基含有構造単位と共に他の構造単位を有していてもよい。他の構造単位としては、特定単量体と共重合可能な共重合性単量体(以下、単に「共重合性単量体」という。)、例えば不飽和酸無水物、エポキシ基含有不飽和化合物、または他のラジカル重合性化合物の重合性二重結合が開裂した構造単位を挙げることができる。

【0015】上記不飽和酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ムコン酸、3-ビニルフタル酸無水物、4-ビニルフタル酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、c i s -1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、ジメチルテトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。

【0016】上記エポキシ基含有不飽和化合物の具体例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、 α -エチルグリシジル(メタ)アクリレート、 α -n-ブロビルグリシジル(メタ)アクリレート、 α -n-ブチルグリシジル(メタ)アクリレート、3, 4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、3, 4-エポキシヘプチル(メタ)アクリレート、 α -エチル-6, 7-エポキシヘプチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有(メタ)アクリレート類；アリルグリシジルエーテル、2-ビニルシクロヘキセンオキサイド、3-ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンオキサイド等のエポキシ基含有不飽和脂肪族化合物類；ビニルグリシジルエーテル、2-ビニルベンジルグリシジルエーテ

ル、3-ビニルベンジルグリシジルエーテル、4-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル-2-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル-3-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル-4-ビニルベンジルグリシジルエーテル、2, 3-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 5-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 6-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 4-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 6-トリグリシジルオキシメチルスチレン、3, 4, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4, 6-トリグリシジルオキシメチルスチレン等のグリシジルエーテル類を挙げることができる。

【0017】上記その他のラジカル重合性化合物の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、イソブレン等のオレフィン類；p-メトキシスチレン、p-tert-ブロキシスチレン、クロロメチルスチレン等の置換スチレン類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸-i-ブロビル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-s e c -ブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ジクロベントニル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸プロパギル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸アントラセニル、(メタ)アクリル酸シクロベンチル、(メタ)アクリル酸フリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ)アクリル酸ピラニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸クレシル、(メタ)アクリル酸-1, 1, 1-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸バーフルオロ-n-ブロビル、(メタ)アクリル酸バーフルオロ-i-ブロビル、(メタ)アクリル酸トリフェニルメチル、(メタ)アクリル酸クミル等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸-N, N-ジメチルアミド、(メタ)アクリル酸-N, N-ジプロピルアミド、(メタ)アクリル酸アニリド等の(メタ)アクリル酸アミド類；アクリロニトリル、アクロレイン、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルビロリドン、酢酸ビニル等の化合物を挙げること

ができる。

【0018】これらの中では、不飽和酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸または無水シトラコン酸；エボキシ基含有不飽和化合物としては、グリシジル（メタ）アクリレート、 α -ビニルベンジルグリシンジルエーテルまたは α -ビニルベンジルグリシジルエーテル；その他のラジカル重合性化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -tert-ブトキシスチレン、ブタジエン、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸-tert-ブチル、（メタ）アクリル酸ジクロロベンタニル、（メタ）アクリル酸ベンジルまたはN-ビニルピロリドンを好ましいものとして挙げることができる。これらの共重合性单量体は単独でまたは2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0019】特定重合体における他の構造単位の割合は、90重量%以下、特に80重量%以下であることが好ましい。この割合が90重量%を超える場合には、当該重合体は、特定カルボキシル基含有構造単位の割合が小さいものとなるため、アルカリ溶解度が低下し、しかも、十分な架橋密度が得られず、感度や残膜率が低下する場合がある。

【0020】特定重合体は、通常、特定单量体、または特定单量体と共重合性单量体とを、重合溶媒中でラジカル重合することにより製造される。また、必要に応じて、特定单量体および共重合性单量体の官能基を保護した状態でこれらを重合し、その後、脱保護処理を行ってもよい。

【0021】特定重合体を製造するために用いられる重合溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系プロトン性極性溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル等のエステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシエステル類；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等の（ジ）グリコールジアルキルエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレ

ングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等の（ジ）グリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルピトールアセテート、エチルセロソルブアセテート等のグリコールモノアルキルエーテルエステル類；シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類を挙げることができる。これらの重合溶媒は単独でまたは2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0022】重合溶媒と反応原料との割合は特に限定されるものではないが、通常、反応原料100重量部に対して重合溶媒20～1000重量部である。

【0023】ラジカル重合のための重合開始剤としては、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-メチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、ベンゾイルバーオキシド、ラウロイルバー-オキシド、tert-ブチルバー-オキシビラート、1,1-ビス-(tert-ブチルバー-オキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物または過酸化水素を挙げることができる。過酸化物を重合開始剤として使用する場合には、これと還元剤とを組み合わせてレドックス系重合開始剤として使用してもよい。

【0024】特定重合体は、そのポリスチレン換算重量平均分子量が、通常、1000～2000、好ましくは2000～70000のものである。ポリスチレン換算重量平均分子量が1000未満の特定重合体を用いる場合には、得られるパターンの形状が不良なものとなったり、パターンの残膜率が低下したり、パターンの耐熱性が低下したりする場合がある。一方、ポリスチレン換算重量平均分子量が20000を超える特定重合体を用いる場合には、当該感放射線性樹脂組成物の塗布性が不良なものとなったり、現象性が低下したり、また、得られるパターンの形状が不良なものとなったりする場合がある。

【0025】<(B)成分> (B)成分である放射線を受けることにより酸を発生する酸発生化合物としては、例えばトリクロロメチル-s-トリアジン類、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類等を用いることができる。

【0026】上記トリクロロメチル-s-トリアジン類としては、例えばトリス(2,4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニ

ル) -ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシフェニル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシフェニル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メチルチオフェニル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メチルチオフェニル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシナフチル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシナフチル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ- β -スチリル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシ- β -スチリル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシ- β -スチリル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシ- β -スチリル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオ- β -スチリル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メチルチオ- β -スチリル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ- β -スチリル)等が挙げられる。

【0027】上記ジアリールヨードニウム塩類としては、例えばジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネット、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウム- p -トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネット、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム- p -トルエンスルホナート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアルセネット、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロアセテート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム- p -トルエンスルホナート等が挙げられる。

【0028】上記トリアリールスルホニウム塩類としては、例えばトリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネット、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウム- p -トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネット、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム- p -トルエンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロホスホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロアルセネット、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロメタンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニル- p -トルエンスルホナート等が挙げられる。

【0029】これらの化合物のうち、トリクロロメチル-s-トリアジン類としては、2-(3-クロロフェニル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ- β -スチリル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジンまたは2-(4-メトキシナフチル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン；ジアリールヨードニウム塩類としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロメタンスルホナートまたは4-メトキシフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート；トリアリールスルホニウム塩類としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナートまたは4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロメタンスルホナートまたは4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテートをそれぞれ好ましいものとして挙げることができる。

【0030】(B)成分の使用割合は、(A)成分10

0重量部に対して、0.001～30重量部、特に、0.01～10重量部であることが好ましい。(B)成分の使用割合が(A)成分100重量部に対して0.01重量部未満の場合には、放射線を受けることにより発生する酸の量が少ないため、(A)成分の分子の架橋が十分に進まず、現像処理後における残膜率、得られるパターンの耐熱性、耐薬品性、基板との密着性等が低下する場合がある。一方、(B)成分の使用割合が(A)成分100重量部に対して30重量部を超える場合には、当該組成物は、感度の低いものとなりやすい。

【0031】<(C)成分> (C)成分である架橋性化合物の具体例としては、メラミン樹脂、ベンゾグアニン樹脂、グリコールウリル樹脂、尿素樹脂、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシメチル化グリコールウリル樹脂、アルコキシメチル化尿素樹脂等を挙げることができる。上記アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシメチル化グリコールウリル樹脂およびアルコキシメチル化尿素樹脂は、それぞれメチロール化メラミン樹脂、メチロール化ベンゾグアナミン樹脂、メチロール化グリコールウリル樹脂およびメチロール化尿素樹脂のメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得られる。このアルコキシメチル基の種類については特に限定されるものではなく、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブロキシメチル基等を挙げができる。これらの樹脂のうち、アルコキシメチル化メラミン樹脂およびアルコキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂が好ましい架橋性化合物として挙げられる。また、架橋性化合物としては、サイメル300、同301、同303、同370、同325、同327、同701、同266、同267、同238、同1141、同272、同202、同1156、同1158、同1123、同1170、同1174、同UFR65、同300(以上、三井サイアナミッド(株)製)、ニカラックMx-750、同Mx-032、同Mx-706、同Mx-708、同Mx-40、同Mx-31、同Ms-11、同Mw-30(以上、三和ケミカル(株)製)等の商品名で市販されているものを好ましく使用することができる。これらの架橋性化合物は、単独でまたは2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0032】(C)成分の使用割合は、(A)成分100重量部に対して1～100重量部、特に5～50重量部であることが好ましい。(C)成分の使用割合が(A)成分100重量部に対して1重量部未満の場合には、系の架橋が不十分となるため、パターンを形成すること自体が困難となる場合がある。一方、(C)成分の使用割合が(A)成分100重量部に対して100重量部を超える場合には、当該組成物全体のアルカリ溶解性が過大となって、現像処理後における残膜率が低下する

方向となる。

【0033】<その他の成分>本発明の感放射線性樹脂組成物には、増感剤が含有されていてもよい。この増感剤としては、例えば3一位および/または7一位に置換基を有するクマリン類、フラボン類、ジベンザルアセトン類、ジベンザルシクロヘキサン類、カルコン類、キサンテン類、チオキサンテン類、ポルフィリン類、フタロシアニン類、アクリシン類、アントラセン類等を用いることができる。増感剤の使用割合は、(A)成分100重量部に対して、30重量部以下、好ましくは0.1～20重量部以下である。

【0034】本発明の感放射線性樹脂組成物においては、主としてパターンの耐熱性や密着性、または組成物の塗布性的向上を図ることを目的として、エポキシ基を分子内に2個以上含有する化合物を添加することができる。このエポキシ基を分子内に2個以上含有する化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリシルエーテル等を挙げることができる。

【0035】これらの市販品を示せば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、エピコート1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828(以上、油化シェルエポキシ(株)製)等を、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、エピコート807(油化シェルエポキシ(株)製)等を、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、エピコート152、同154(以上、油化シェルエポキシ(株)製)、EPPN201、同202(以上、日本化業(株)製)等を、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、EOCN-102、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1025、EOCN-1027(以上、日本化業(株)製)、エピコート180S75(油化シェルエポキシ(株)製)等を、環式脂肪族エポキシ樹脂としては、CY175、CY177、CY179(以上、CIBA-GEIGY A.G製)、ERL-4234、ERL-4299、ERL-4221、ERL-4206(以上、U.C.C社製)、ショーダイン509(昭和電工(株)製)、アラルダイトCY-182、同CY-192、同CY-184(以上、CIBA-GEIGY A.G製)、エピクリン200、同400(以上、大日本インキ工業(株)製)、エピコート871、同872(以上、油化シェルエポキシ(株)製)、ED-5661、ED-5662(以上、セラニーズコーティング(株)製)等を、脂肪族ポリグリシルエーテルとしては、エポライト100MF(共栄社油脂化学工業(株)製)、エピオールTMP(日本油脂(株)製)等を挙げることができる。

【0036】これらのうち好みいものとしては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂およびクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

【0037】以上、例示した化合物の大部分は高分子量体であるが、この化合物の分子量は、特に制限されるものではなく、例えばビスフェノールAまたはビスフェノールFのグリシジルエーテル等の低分子量体等を使用することもできる。このようなエポキシ基を分子内に2個以上含有する化合物の使用割合は、(A)成分100重量部に対して、通常、100重量部以下、好みしくは50重量部以下である。

【0038】また、本発明の感放射線性樹脂組成物においては、塗布性の改善(例えばストリエーションの防止)や、現像性の改良を行うために、界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリルエーテル類、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジアルキルエステル類の如きノニオン系界面活性剤；エフトップEF301、同EF303、同EF352(以上、新秋田化成(株)製)、メガファックF171、同F172、同F173(以上、大日本インキ工業(株)製)、フローラードFC430、同FC431(以上、住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(以上、旭硝子(株)製)等の商品名で市販されている弗素系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、アクリル酸系またはメタクリル酸系(共)重合体ポリフローノ.57、95(共栄油脂化学工業(株)製)等の商品名で市販されているその他の界面活性剤を用いることができる。

【0039】これらの界面活性剤の使用割合は、組成物中における固形分100重量部に対して、通常、2重量部以下、好みしくは1重量部以下である。

【0040】また、本発明の感放射線性樹脂組成物においては、基板との密着性を改良するために、シランカッティング剤等の接着助剤を添加することができる、耐熱性を改良することを目的として多価アクリレート等の不飽和化合物などを添加することもできる。更に、本発明の感放射線性樹脂組成物においては、必要に応じて、帶電防止剤、保存安定剤、ハレーション防止剤、消泡剤、顔料、熱酸発生剤等を添加することもできる。

【0041】<バターンの形成>本発明の感放射線性樹

脂組成物を用いることにより、例えば次のようにしてバターンを形成することができる。先ず、感放射線性樹脂組成物を、例えばその固形分の濃度が5~60重量%となるよう溶剤に溶解し、これを孔径0.2~10μm程度のフィルターで濾過することにより組成物溶液を調製する。そして、この組成物溶液をシリコンウェハー等の基板の表面に塗布し、ブリベークを行うことにより溶剤を除去して感放射線性樹脂組成物の塗膜を形成する。次いで、形成された塗膜に対して放射線照射処理を行った後、PEB処理を行う。その後、現像処理を行って放射線未照射部分を除去することによりバターンが形成される。

【0042】以上において、組成物溶液を調製するための溶剤としては、前述の特定重合体を製造するために用いられる重合溶媒として例示したものと同様のものを用いることができる。さらに、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カブリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、アーブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。

【0043】組成物溶液を基板に塗布する方法としては、回転塗布法、流し塗布法、ロール塗布法等の各種の方法を採用することができる。ブリベークの条件は、例えば加熱温度が50~150°C、加熱時間が30秒間~600秒間である。が挙げられる。放射線照射処理に使用される放射線としては、波長365nmのi線、436nmのg線等の紫外線、波長248nmのKrFエキシマーレーザー、波長193nmのArFエキシマーレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線が挙げられる。

【0044】現像処理に用いられる現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ノーブロビルアミン、ジエチルアミン、ジーニーブロビルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ビロール、ビペリシン、1,8-ジシアザビシクロ(5.4.0)-7-ウンデセン、1,5-ジシアザビシクロ(4.3.0)-5-ノナン等が溶解されてなるアルカリ水溶液を用いることができる。また、このアルカリ水溶液に、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や、界面活性剤が適量添加されてなるものを使用す

ることもできる。現像処理時間は、例えば10~300秒間であり、現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、振動浸漬法等を利用することができます。

【0045】

【実施例】以下、本発明の感放射線性樹脂組成物の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、以下において、重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、東ソー(株)製のGPCクロマトグラフHLC-8020を用いて測定し、重合体における構造単位の割合は、日本電子(株)製の¹H-NMR分光器EX-90を用いて測定した。

【0046】〔特定重合体の合成〕

〈合成例1〉攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセパラブルフラスコ内に、特定単量体としてイタコン酸モノブチル30.0g、共重合性単量体としてステレン70.0g、重合開始剤としてN,N'-アゾビスイソブチロニトリル6.0gおよび重合溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル100.0gを仕込み、このセパラブルフラスコ内を30分間窒素ガスでバージした後、このセパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を80°Cに保ち、攪拌しながら6時間重合を行うことにより、重合体溶液を得た。この重合体溶液をヘキサン10リットル中に注ぐことにより重合体を沈殿させ、さらに、テトラヒドロフラン/ヘキサンを用いて再沈殿による精製を2回行い、その後、25°Cで12時間減圧乾燥することにより、白色の粉末の重合体(A1)を得た。この重合体(A1)における特定カルボキシル基含有構造単位は、式(1)において、R¹およびR²が水素原子、R³が-CH₂COOC₂H₅で表される基、R⁴がカルボキシル基のものである。また、重合体(A1)のポリスチレン換算重量平均分子量は0.93×10⁴であり、重合体(A1)におけるイタコン酸モノブチルに由来する構造単位とステレンに由来する構造単位との割合は、重量比で77:23であった。

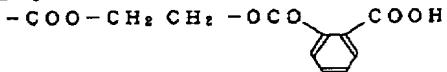
【0047】〈合成例2〉攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセパラブルフラスコ内に、特定単量体としてコハク酸モノ(2-メタクリロイルオキシ)エチル60.0g、共重合性単量体としてメタクリル酸メチル40.0g、重合開始剤としてN,N'-アゾビスイソブチロニトリル3.0g、および重合溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル200.0gを仕込み、それ以外は合成例1と同様にして白色の粉末の重合体(A2)を得た。この重合体(A2)における特定カルボキシル基含有構造単位は、式(1)において、R¹およびR²が水素原子、R³がメチル基、R⁴が-COO-(CH₂)₂-COOHで表される基のものである。また、重合体(A2)のポリスチレン換算重量平均分子量は3.87×10⁴であり、重合体(A2)におけるコハク酸モノ(2-メタクリロイルオキシ)エチルに由来する構造単位とメタクリル酸メチルに

由来する構造単位との割合は、重量比で58:42であった。

【0048】〈合成例3〉攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセパラブルフラスコ内に、特定単量体としてフタル酸モノ(2-メタクリロイルオキシ)エチル60.0g、共重合性単量体としてメタクリル酸メチル40.0g、重合開始剤としてN,N'-アゾビスイソブチロニトリル3.0g、および重合溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル200.0gを仕込み、それ以外は合成例1と同様にして白色の粉末の重合体(A3)を得た。この重合体(A3)における特定カルボキシル基含有構造単位は、式(1)において、R¹およびR²が水素原子、R³がメチル基、R⁴が下記化4で表される基のものである。

【0049】

〔化4〕

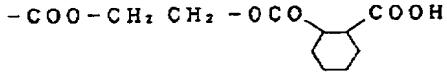


【0050】また、重合体(A3)のポリスチレン換算重量平均分子量は3.06×10⁴であり、重合体(A3)におけるフタル酸モノ(2-メタクリロイルオキシ)エチルに由来する構造単位とメタクリル酸メチルに由来する構造単位との割合は、重量比で57:43であった。

【0051】〈合成例4〉攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセパラブルフラスコ内に、特定単量体としてテトラヒドロフタル酸モノ(2-メタクリロイルオキシ)エチル60.0g、共重合性単量体としてメタクリル酸メチル40.0g、重合開始剤としてN,N'-アゾビスイソブチロニトリル3.0g、および重合溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル200.0gを仕込み、それ以外は合成例1と同様にして白色の粉末の重合体(A4)を得た。この重合体(A4)における特定カルボキシル基含有構造単位は、式(1)において、R¹およびR²が水素原子、R³がメチル基、R⁴が下記化5で表される基のものである。

【0052】

〔化5〕



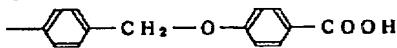
【0053】また、重合体(A4)のポリスチレン換算重量平均分子量は2.81×10⁴であり、重合体(A4)におけるテトラヒドロフタル酸モノ(2-メタクリロイルオキシ)エチルに由来する構造単位とメタクリル酸メチルに由来する構造単位との割合は、重量比で60:40であった。

【0054】〈合成例5〉攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセパラブルフラスコ内に、特定

单量体として4-(4'-ビニルベンジルオキシ)安息香酸60.0g、共重合性单量体としてメタクリル酸ベンジル40.0g、重合開始剤としてN,N'-アゾビスイソブチロニトリル10.0g、および重合溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル100.0gを仕込み、それ以外は合成例1と同様にして白色の粉末の重合体(A5)を得た。この重合体(A5)における特定カルボキシル基含有構造単位は、式(1)において、R¹、R²およびR'が水素原子、R⁴が下記化6で表される基のものである。

【0055】

【化6】

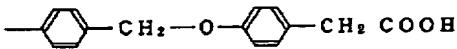


【0056】また、重合体(A5)のポリスチレン換算重量平均分子量は 1.54×10^4 であり、重合体(A5)における4-(4'-ビニルベンジルオキシ)安息香酸に由来する構造単位とメタクリル酸ベンジルに由来する構造単位との割合は、重量比で50:50であった。

【0057】(合成例6)攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセパラブルフラスコ内に、特定单量体として4-(4'-ビニルベンジルオキシ)フェニル酢酸60.0g、共重合性单量体としてメタクリル酸ベンジル40.0g、重合開始剤としてN,N'-アゾビスイソブチロニトリル10.0g、および重合溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル100.0gを仕込み、それ以外は合成例1と同様にして白色の粉末の重合体(A6)を得た。この重合体(A6)における特定カルボキシル基含有構造単位は、式(1)において、R¹、R²およびR'が水素原子、R⁴が下記化7で表される基のものである。

【0058】

【化7】



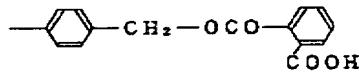
【0059】また、重合体(A6)のポリスチレン換算重量平均分子量は 1.67×10^4 であり、重合体(A6)における4-(4'-ビニルベンジルオキシ)フェニル酢酸に由来する構造単位とメタクリル酸ベンジルに由来する構造単位との割合は、重量比で53:47であった。

【0060】(合成例7)攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセパラブルフラスコ内に、特定单量体としてフタル酸モノ-4'-ビニルベンジル60.0g、共重合性单量体としてメタクリル酸ベンジル40.0g、重合開始剤としてN,N'-アゾビスイソブチロニトリル10.0g、および重合溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル100.0gを仕込み、それ以外は合成例1と同様にして白色の粉末の重

合体(A7)を得た。この重合体(A7)における特定カルボキシル基含有構造単位は、式(1)において、R¹、R²およびR'が水素原子、R⁴が下記化8で表される基のものである。

【0061】

【化8】



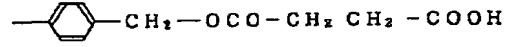
【0062】また、重合体(A7)のポリスチレン換算重量平均分子量は 2.33×10^4 であり、重合体(A7)におけるフタル酸モノ-4'-ビニルベンジルに由来する構造単位とメタクリル酸ベンジルに由来する構造単位との割合は、重量比で57:43であった。

【0063】(合成例8)攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセパラブルフラスコ内に、特定单量体としてコハク酸モノ-4-ビニルベンジル60.0g、共重合性单量体としてメタクリル酸メチル40.0g、重合開始剤としてN,N'-アゾビスイソブチロ

ニトリル10.0g、および重合溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル100.0gを仕込み、それ以外は合成例1と同様にして白色の粉末の重合体(A8)を得た。この重合体(A8)における特定カルボキシル基含有構造単位は、式(1)において、R¹、R²およびR'が水素原子、R⁴が下記化9で表される基のものである。

【0064】

【化9】



【0065】また、重合体(A8)のポリスチレン換算重量平均分子量は 1.22×10^4 であり、重合体(A8)におけるコハク酸モノ-4-ビニルベンジルに由来する構造単位とメタクリル酸メチルに由来する構造単位との割合は、重量比で55:45であった。

【0066】(合成例9)攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセパラブルフラスコ内に、特定单量体としてコハク酸モノ-4-ビニルベンジル60.0g、共重合性单量体として酢酸-4-ビニルベンジル40.0g、重合開始剤としてN,N'-アゾビスイソブチロニトリル10.0g、および重合溶媒としてプロ

ピレングリコールモノメチルエーテル100.0gを仕込み、それ以外は合成例1と同様にして白色の粉末の重合体(A9)を得た。この重合体(A9)における特定カルボキシル基含有構造単位は、重合体(A8)のものと同一である。また、重合体(A9)のポリスチレン換算重量平均分子量は 2.22×10^4 であり、重合体(A9)におけるコハク酸モノ-4-ビニルベンジルに由来する構造単位と酢酸-4-ビニルベンジルに由来する構造単位との割合は、重量比で58:42であった。

【0067】(合成例10)攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセバラブルフ拉斯コ内に、特定単量体としてコハク酸モノ-4-ビニルベンジル60.0g、共重合性単量体として4-ビニルベンジルグリシルエーテル40.0g、重合開始剤としてN,N'-アゾビスイソブチロニトリル10.0g、および重合溶媒としてプロピレンギリコールモノメチルエーテル100.0gを仕込み、それ以外は合成例1と同様にして白色の粉末の重合体(A10)を得た。この重合体(A10)における特定カルボキシル基含有構造単位は、重合体(A8)のものと同一である。また、重合体(A10)のポリスチレン換算重量平均分子量は 2.22×10^4 であり、重合体(A10)におけるコハク酸モノ-4-ビニルベンジルグリシルエーテルに由来する構造単位と4-ビニルベンジルグリシルエーテルに由来する構造単位との割合は、重量比で64:36であった。

【0068】(合成例11)攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセバラブルフ拉斯コ内に、特定単量体としてコハク酸モノ-4-ビニルベンジル60.0g、共重合性単量体としてメタクリル酸ベンジル40.0g、重合開始剤としてN,N'-アゾビスイソブチロニトリル10.0g、および重合溶媒としてプロピレンギリコールモノメチルエーテル100.0gを仕込み、それ以外は合成例1と同様にして白色の粉末の重合体(A11)を得た。この重合体(A11)における特定カルボキシル基含有構造単位は、重合体(A8)のものと同一である。また、重合体(A11)のポリスチレン換算重量平均分子量は 2.22×10^4 であり、重合体(A11)におけるコハク酸モノ-4-ビニルベンジルに由来する構造単位とメタクリル酸ベンジルに由来する構造単位との割合は、重量比で55:45であった。

【0069】(合成例12)攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセバラブルフ拉斯コ内に、特定単量体としてコハク酸モノ-4-ビニルベンジル60.0g、共重合性単量体としてメタクリル酸ジシクロヘキシル40.0g、重合開始剤としてN,N'-アゾビスイソブチロニトリル10.0g、および重合溶媒としてプロピレンギリコールモノメチルエーテル100.0gを仕込み、それ以外は合成例1と同様にして白色の粉末の重合体(A12)を得た。この重合体(A12)における特定カルボキシル基含有構造単位は、重合体(A8)のものと同一である。また、重合体(A12)のポリスチレン換算重量平均分子量は 1.22×10^4 であり、重合体(A12)におけるコハク酸モノ-4-ビニルベンジルに由来する構造単位とメタクリル酸ジシクロヘキシルに由来する構造単位との割合は、重量比で55:45であった。

【0070】(比較用重合体の合成例)攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセバラブルフラ

スコ内に、单量体として4-ビニル安息香酸100.0g、重合開始剤としてN,N'-アゾビスイソブチロニトリル10.0g、および重合溶媒としてプロピレンギリコールモノメチルエーテル200.0gを仕込み、それ以外は合成例1と同様にして白色の粉末の比較用重合体(A13)を得た。この比較用重合体(A13)のポリスチレン換算重量平均分子量は 2.55×10^4 であった。

【0071】(実施例1) (A)成分として重合体(A1)100重量部と、(B)成分として2-(4-メトキシ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン2重量部と、(C)成分としてヘキサメトキシメチロールメラミン樹脂である「サイメル300」(三井サイアナミッド(株)製)20重量部と、プロピレンギリコールモノメチルエーテルアセテートに固形分濃度が30重量%となるように溶解させた後、孔径0.2μmのメンブランフィルターで通過することにより、本発明の感放射線性樹脂組成物溶液(R1)を得た。

【0072】(実施例2~12)実施例1において、(A)成分として重合体(A1)の代わりにそれぞれ重合体(A2)~重合体(A12)を用いたこと以外は同様にして本発明の感放射線性樹脂組成物溶液(R2)~感放射線性樹脂組成物溶液(R12)を得た。

【0073】(実施例13) (A)成分として重合体(A9)100重量部と、(B)成分としてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート10重量部と、(C)成分としてヘキサメトキシメチロールメラミン樹脂である「サイメル300」20重量部と、増感剤として9-ヒドロキシメチルアントラセン5重量部とを混合することにより、本発明の感放射線性樹脂組成物溶液(R13)を得た。

【0074】(実施例14~18)実施例14において、(A)成分として重合体(A9)の代わりに、重合体(A10)、重合体(A11)、重合体(A12)を用いたこと以外は同様にして本発明の感放射線性樹脂組成物溶液(R14)~感放射線性樹脂組成物(R18)を得た。

【0075】(比較例1)実施例1において、重合体(A1)の代わりに比較用重合体(A13)を用いたこと以外は同様にして比較用の感放射線性樹脂組成物溶液(R17)を得た。

【0076】これらの組成物溶液を用いて、下記の方法によりパターンを形成し、感放射線性樹脂組成物の性能評価を下記の項目について行った。

【0077】(1)パターン形成:上記の組成物溶液の各々を用い、直径が4インチのシリコン基板上にスピンドルコート法により厚みが2.0μmとなるように塗布し、ホットプレート上で90°Cで2分間ブリーフを行って、により塗膜を形成した。次いで、この塗膜に対して、

NSR 1505 i 6 A 縮小投影露光機 ((株)ニコン製、NA = 0.45, $\lambda = 365 \text{ nm}$) により最適焦点深度で放射線照射処理を行った後、ホットプレート上で 80°C で 2 分間 PEB 处理を行った。次いで、2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、25°C で 1 分間現像処理を行い、水で洗浄して乾燥することにより、パターンを形成した。

【0078】(2) 放射線性樹脂組成物の性能評価：
【感度】上記のパターン形成工程において、放射線の照射時間を使って放射線照射処理を行うことにより、2.0 μm ライン・アンド・スペース (L/S) パターンの投影像が形成される条件において、そのパターン線幅が 2.0 μm となるのに必要な照射時間（以下、「最適放射線照射時間」という。）を求めた。

【解像度】最適放射線照射時間で放射線照射処理を行うことにより形成されたパターンについて、解像されている最小のスペースパターンの寸法を走査型電子顕微鏡を用いて測定した。

【現像性】形成されたパターンを走査型電子顕微鏡により観察し、ライン部分の表面荒れ、スペース部分の現像残り（スカム）の有無を調べ、これらが生じていないものを○、生じているものを×として評価した。

【0079】【パターン形状】最適放射線照射時間で放射線照射処理を行うことにより形成されたパターンについて、その断面形状を走査型電子顕微鏡により観察し、図1(イ)に示すように、パターン1の上面2の幅とパターン1の下面3の幅とが実質上同一である場合を○、図1(ロ)に示すように、パターン1の上面2の幅がパターン1の下面3の幅より小さい場合を△、図1(ハ)に示すように、パターン1の下面3の幅がパターン1の上面2の幅より小さい場合を×として評価した。

【残膜率】現像処理後におけるパターンの膜厚 d_1 を測定し、初期の塗膜の膜厚 d に対する膜厚 d_1 の比率 (d_1/d) × 100 を算出し、この比率が 90 以上である場合を○、70 以上 90 未満である場合を△、70 以下である場合を×として評価した。

【0080】【放射線照射後における PEB 处理を行うまでの放置依存性】上記のパターン形成工程において、放射線照射処理を行ってから 2 時間放置した後に PEB 处理を行ったこと以外は同様にしてパターンを形成し、この場合における最適放射線照射時間 E_d を求め、放射線照射処理直後に加熱処理を行ったときの最適放射線照

射時間 E に対する変化率 $((E - E_d)/E) \times 100$ (%) を算出し、変化率が 20% 未満である場合を○、20% 以上 30% 未満である場合を△、30% 以上である場合を×として評価した。

【PEB 温度依存性】上記のパターン形成工程において、90°C および 100°C で PEB 处理を行ったこと以外は同様にしてパターンを形成し、これらの場合における最適放射線照射時間 E_{90} および E_{100} を求め、90°C で PEB 处理を行ったときの最適放射線照射時間 E_{90} に対する 100°C で PEB 处理を行ったときの最適放射線照射時間 E_{100} の変化率 $((E_{100} - E_{90})/E_{90}) \times 100$ (%) を算出し、変化率が 20% 未満である場合を○、20% 以上 30% 未満である場合を△、30% 以上である場合を×として評価した。

【フォーカス許容性】上記のパターン形成工程において、放射線照射時間を最適放射線照射時間に固定し、NSR 1505 i 6 A 縮小投影露光機の焦点深度を使って放射線照射処理を行ったこと以外は同様にしてパターンを形成し、パターンの断面形状が良好で、かつパターンの寸法が 1.8 ~ 2.2 μm となるときの焦点深度を求め、焦点深度が 4.0 μm 以上である場合を○、3.9 μm 以下である場合を×として評価した。

【0081】【耐熱透明性】上記のパターン形成工程において、シリコン基板の代わりに、ガラス基板（コーニング（株）製、#7059）を用いたこと以外は同様にしてパターンを形成した。このパターンが形成された基板を 200°C のクリーンオーブン中で 2 時間加熱処理した。この加熱処理された基板について、波長 380 ~ 780 nm における光線透過率を測定し、光線透過率の最も低い値が 90% 以上である場合を○、89% 以下である場合を×として評価した。

【耐溶剤性】上記のパターン形成工程において、シリコン基板の代わりに、ガラス基板（コーニング（株）製、#7059）を用いたこと以外は同様にしてパターンを形成した。このパターンが形成された基板を 4 つに分割し、それぞれアセトン、イソプロピルアルコール、乳酸エチルおよびジメチルスルホキシドに 1 分間浸漬した後、パターンの膜厚を測定し、浸漬する前の膜厚に対して 90% 以上である場合を○、89% 以下である場合を×として評価した。以上結果を表1に示す。

【0082】

【表1】

	感度 (msec)	解像度 μm	現像性	パターン形状	残膜率	PEB 处理を行なうまでの保存依存性	PEB 温度依存性	フォーカス許容性	耐熱透明性	耐溶剤性			
										A	I	B	D
実施例1	350	0.50	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	300	0.60	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	380	0.55	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	400	0.56	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	400	0.55	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	300	0.60	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例7	340	0.56	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例8	380	0.58	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例9	350	0.56	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例10	350	0.55	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例11	350	0.55	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例12	400	0.56	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例13	450	0.50	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例14	500	0.50	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例15	500	0.48	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例16	550	0.48	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	600	0.70	○	△	×	×	×	×	○	○	○	○	○

【0083】上記表1の耐溶剤性の欄において、Aはアセトン、Iはイソプロピルアルコール、Eは乳酸エチル、Dはジメチルスルホキシドを示す。

【0084】実施例1～16で得られた感放射線性樹脂組成物溶液(R1)～感放射線性樹脂組成物溶液(R16)を、25°Cで3か月間保存し、上記の性能評価を行ったところ、表1に示す結果と同等の結果が得られ、これらの感放射線性樹脂組成物は、優れた保存安定性を有するものであることが確認された。

【0085】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、放射線を照射してからPEB処理を行なうまでの時間の長さや、PEB処理の加熱温度の如何によらず、得られるパターンの寸法の変化が小さく、優れたフォーカス許容性および耐熱透明性を有するものである。また、本発明の

感放射線性樹脂組成物は、感度が高く、優れた保存安定性を有し、しかも、解像度および残膜率が高く、耐熱性、基板との密着性に優れたパターンを形成することができる。さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物は、液晶カラーフィルターの保護膜、マイクロレンズ等の光学材料、半導体集積回路、LCD用TFT回路、集積回路作成用マスク等を製造するためのレジストとして好適に用いることができる。

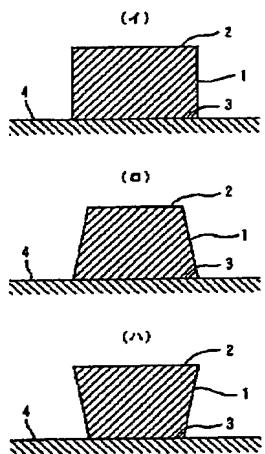
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の感放射線性樹脂組成物の性能評価において使用した、パターンの評価用断面形状モデルを示す説明図である。

【符号の説明】

1 パターン	2 上面
3 下面	4 基板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 別所 信夫
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内